

ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

А.А. Саламатин — Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия; Институт вычислительной математики и информационных технологий КФУ, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-1099-4016. Эл. почта: arthur.salamatin2@gmail.com (*для переписки*)

А.С. Халиуллина — Институт фундаментальной медицины и биологии КФУ, Казань, Россия. ORCID: 0000-0002-9914-5554. Эл. почта: anela_90@mail.ru

©2021 г. Поступила в редакцию 16.06.2021 г. Прошла рецензирование 30.06.2021 г.
Принята к публикации 30.06.2021 г.

На примере сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) масла из молотых косточек абрикоса проведена оценка эффективных параметров процесса (коэффициент диффузии, концентрация насыщения масла в растворителе, исходное содержание масла в сырье) с использованием Байесовского подхода и метода Монте-Карло для марковских цепей. Показано, что в рамках модели сжимающегося ядра удовлетворительное описание указанных параметров существенным образом повышается при обработке данных, по крайней мере, двух экспериментов, отвечающих тонкому и грубому помолу.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритическая флюидная экстракция; модель сжимающегося ядра; полидисперсный зернистый слой; байесовский метод; метод Монте-Карло для марковских цепей.

ВВЕДЕНИЕ

Обобщение технологических процессов на основе подходов математического моделирования способствует их быстрому и эффективному масштабированию до промышленного уровня. Однако возможность применения моделей осложняется необходимостью адаптации к исследуемому объекту и идентификации их эффективных параметров. Для этого необходимо решать обратные задачи в рамках согласования теории с данными специально спланированных лабораторных опытов.

Для СКФЭ из растительного сырья [1] развиты подходы [2, 3], позволяющие решать прямую задачу — предсказывать значения наблюдаемой в эксперименте кривой выхода масла (КВМ) при заданных свойствах сырья и параметрах процесса. Так, подход сжимающегося ядра (SC — *shrinking core*) [4, 5] часто применяется для интерпретации данных по экстракции из молотого высоко-масличного материала [6, 7]. Соответствующая модель содержит три эффективных параметра [8]: коэффициент диффузии D_{eff} масла по транспортным каналам, концентрация θ_* насыщения масла в экстрагенте и исходное содержание масла в сырье θ_0 . Эти величины не поддаются прямому измерению, они существенно зависят от термодинамических условий экстрагирования и характеризуют природу используемого растительного сырья.

В настоящей работе для интерпретации данных лабораторного эксперимента [7] в терминах трех параметров (D_{eff} , θ_* , θ_0) применили один из подходов к решению обратных задач математического моделирования — Байесовский подход с использованием метода Монте-Карло для марковских цепей [9], позволяющий объединить всю доступную информацию о процессе вместе с экспериментальными погрешностями его параметров и измерения характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе анализировали известный в литературе эксперимент по экстракции из молотых косточек абрикоса, который состоял из $n=4$ независимых опытов [7]. В каждом опыте ($j=1, 2, 3, 4$) проводили экстракцию навески молотого сырья и измеряли текущий выход масла $Y_{exp}^{(j)}(t_i^{(j)})$ на единицу массы навески в определенные моменты времени $t_i^{(j)}$. Полученные данные приведены на рис. 1.

Опыты проводили при одинаковых значениях давления, температуры и других регулируемых параметров — расход растворителя, пористость зернистого слоя и т.п. Таким образом, все опыты ($n=4$) характеризуются общими значениями параметров сырья (D_{eff} , θ_* , θ_0). Посредством ситового разделения молотых частиц варьировали степень их измельчения, характеризуемую эффективным размером $a^{(j)}$ основных, крупнодисперсных частиц в навеске, из которой формировали зернистый слой, $a^{(1)} < a^{(2)} < a^{(3)} < a^{(4)}$. Далее было принято допущение, что размеры этих частиц, как и другие регулируемые параметры, точно известны. При этом связанная с определением их величин экспериментальная ошибка считается несущественной по сравнению с погрешностью измерения текущего выхода масла $Y_{exp}^{(j)}$.

Предыдущий анализ [10, 11] показал, что каждая навеска существенно полидисперсна и включает также мелкодисперсную фракцию в виде пыли, причем размер этих частиц значительно меньше размеров $a^{(j)}$. Эта пылевая фракция обеспечивает высокие начальные темпы извлечения масла. Объемная доля

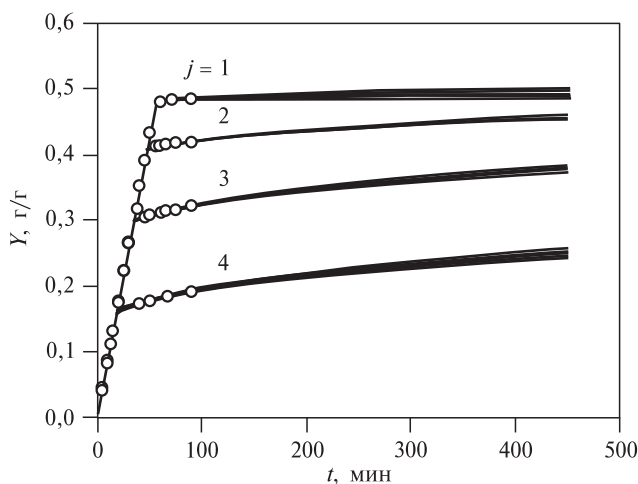


Рис. 1. Зависимость выхода масла от времени опытов $j=1-4$: точки — эксперимент, сплошные линии — расчет

пыли в зернистом слое, обозначенная как $\alpha^{(j)}$, меняется пропорционально удельной поверхности основной фракции, $\alpha^{(j)} \sim 1/a^{(j)}$. Таким образом, $\alpha^{(1)} > \alpha^{(2)} > \alpha^{(3)} > \alpha^{(4)}$. Каждый опыт j характеризуется различными парами величин $(a^{(j)}, \alpha^{(j)})$ при исчезающе малом значении размера пылевой фракции. Величины $\alpha^{(j)}$ также заранее неизвестны и должны быть оценены в ходе адаптации модели вместе с $(D_{eff}, \theta_*, \theta_0)$.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе сравнивали информативность различных планов эксперимента. Так, можно учесть все $n = 4$ доступные КВМ и считать, что полный набор $\mu = \mu^{(1..4)}$ состоит из семи подлежащих определению параметров: величины $(D_{eff}, \theta_*, \theta_0)$ и совокупности всех объемных долей $(\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \alpha^{(3)}, \alpha^{(4)}) \equiv (\alpha^{(j)})$ при $J = \{1..4\}$. Дополнительно рассматривали еще два случая. В первом $\mu = \mu^{(j)}$, где учитываются измерения только одной из четырех КВМ, под соответствующим номером $J = j$. При этом остальными кривыми выхода масла пренебрегаем, считаем, что они не были включены в план эксперимента и измерения не проводились. Самостоятельный интерес представляет анализ только двух опытов, $J = \{1, 4\}$ и $\mu = \mu^{(1, 4)}$, отвечающих наиболее тонкому и грубому измельчению частиц, соответственно. Здесь пренебрегаем данными, отвечающими $j = 2, 3$. В этих постановках обратной задачи основная тройка параметров сырья дополняется одним параметром $\alpha^{(j)}$ (по номеру опыта) либо парой $(\alpha^{(1)}, \alpha^{(4)}) \equiv (\alpha^{(j)})$ при $J = \{1, 4\}$.

Зафиксированный набор величин $\mu = \mu^{(j)}$ называется схематизацией эксперимента. Конкретный набор значений — модель в рамках принятой схематизации.

Байесовский подход [9, 12] основан на представлениях теории вероятности. Для выбранной схематизации он позволяет исследовать все пространство моделей μ на предмет степени согласования соответствующих теоретических КВМ с данными эксперимента. Оцениваемые (набор μ) и измеряемые параметры (выход масла $Y_{exp}^{(j)}(t_i^{(j)})$) трактуются как случайные величины с некоторой плотностью $\Gamma(\mu, Y_{exp}^{(j)})$ совместной функции распределения. Плотность частного (маргинального) распределения $\Gamma_\mu(\mu)$ оцениваемых параметров является искомым результатом — решением обратной задачи в рамках выбранного подхода. Плотность $\Gamma_\mu(\mu)$ характеризует шанс (вероятность) того, что некоторая модель $\mu = \mu_0$ отвечает истинным значениям оцениваемых параметров процесса. Ее точка максимума — решение по методу наименьших квадратов.

Далее плотность $\Gamma_\mu(\mu)$ интегрируется по всем параметрам, кроме одного. В результате получаются индивидуальные плотности трех частичных функций распределения $\Gamma_D(D_{eff})$, $\Gamma_*(\theta_*)$ и $\Gamma_0(\theta_0)$, отвечающие соответственно параметрам D_{eff} , θ_* и θ_0 .

Анализ маргинального распределения $\Gamma_\mu(\mu)$ и частичных функций Γ_D , Γ_* и Γ_0 проводится на основе независимой случайной выборки по распределению [13]. Для ее построения используется метод Монте-Карло для марковских цепей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты интерпретации данных эксперимента представлены на рис. 2 ($a—e$) в виде интерполирующих кривых $\Gamma_D(D_{eff})$, $\Gamma_*(\theta_*)$ и $\Gamma_0(\theta_0)$, полученных в рамках разных схематизаций, $\mu^{(1..4)}$, $\mu^{(1, 4)}$ и $\mu^{(j)}$ (обозначения у кривых). Ориги-

нальные гистограммы приведены только для отдельных распределений. Пунктирные линии отвечают последней схематизации, сплошные — двум первым. Форма кривой в окрестности точки максимума, а именно ширина пика у основания, характеризует дисперсию распределения — точность оценки параметра по учитываемым данным эксперимента. Очевидно, что разные планы эксперимента обладают разной информативностью в отношении отдельных параметров. Поэтому положение точки максимума и дисперсия выборки изменяются со схематизацией. Однако важно понимать степень этих изменений и идентифицировать минимальный набор КВМ, обладающих достаточной информативностью в отношении оцениваемых параметров.

Для оценки кажущейся концентрации θ_* насыщения масла в растворителе рекомендуется план эксперимента, состоящий из двух опытов $J = \{1, 4\}$ и отвечающий схематизации $\mu^{(1,4)}$. Для полученной выборки отношение стандартного отклонения к среднему значению составляет всего несколько процентов, что говорит о высокой точности идентификации параметра θ_* . Это распределение незначительно отличается от случая, когда учитывается весь набор КВМ, $J = \{1..4\}$. Как показывают пунктирные линии на рис. 2а, оценка θ_* только по одному эксперименту оказывается не столь однозначной. Варьируются как наиболее правдоподобное значение, так и дисперсия. Это связано с тем, что контроль расхода растворителя в эксперименте не является абсолютным. Именно одновременный анализ результатов нескольких опытов позволяет исключить эту составляющую общей погрешности из оценки параметра θ_* .

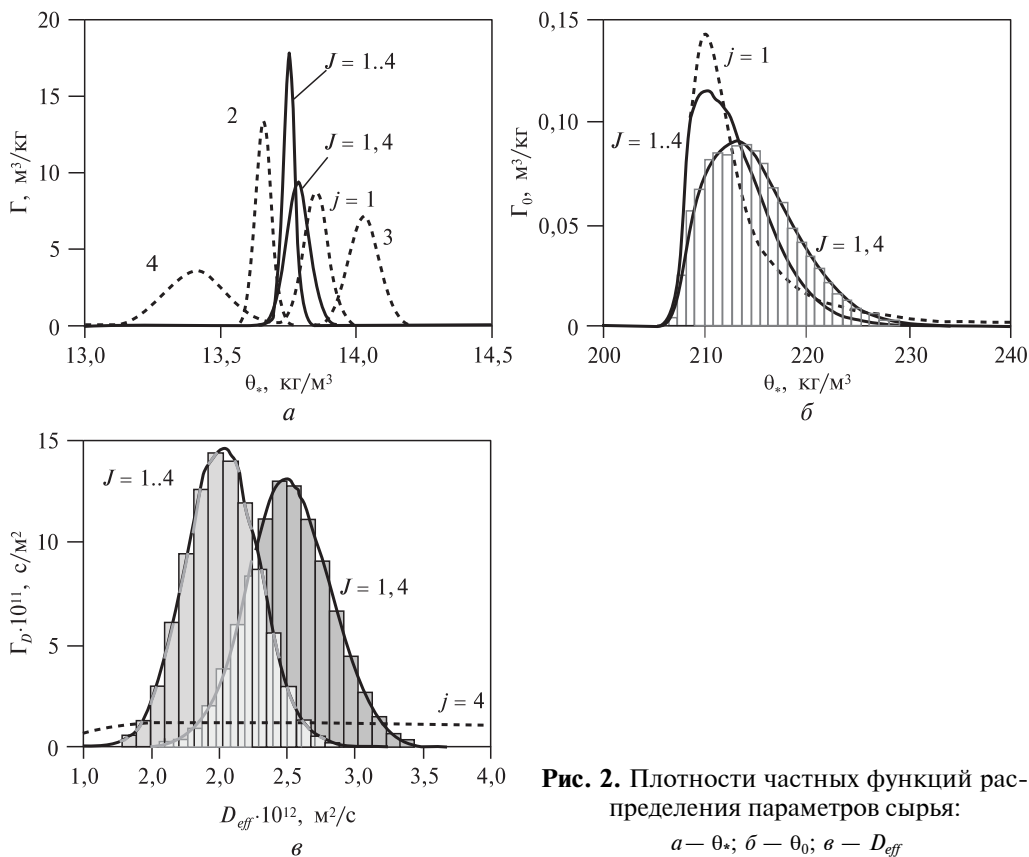


Рис. 2. Плотности частных функций распределения параметров сырья: а — θ_* ; б — θ_0 ; в — D_{eff}

Существенная асимметрия кривой с выраженным правым «хвостом» наблюдается на графиках плотности $\Gamma_0(\theta_0)$ на рис. 2б. Данные, включающие опыт $j = 1$, отсекают область $\theta_0 < 205 \text{ кг/м}^3$ как невероятную. Носитель плотности распределения расположен в области $205 \text{ кг/м}^3 < \theta_0 < 230 \text{ кг/м}^3$. Правый «хвост» объясняется тем, что оценка θ_0 связана с экстраполяцией данных эксперимента на большие времена экстракции, что является математически некорректной процедурой. Для достоверной оценки начального содержания масла принципиальным оказывается именно опыт, отвечающий наибольшему выходу целевых соединений и тонкому измельчению сырья. Именно он фиксирует нижнюю границу полного содержания и максимизирует точность оценки параметра. В случае более грубого измельчения (кривая $j = 2$ на рис. 2б) нижняя граница смещается влево, и оценка θ_0 существенно занижается.

Наоборот, КВМ $j = 4$, отвечающая самому грубому помолу, является наиболее информативной при оценке коэффициента диффузии. Именно при больших размерах частиц ($a \rightarrow \infty$) и малых объемных долях пылевой фракции ($\alpha \rightarrow 0$) проявляется влияние крупных частиц на динамику экстракции. Однако, параметры D_{eff} и θ_0 коррелированы: соответствующим выбором D_{eff} можно привести теоретические кривые в соответствие с экспериментальными данными при разных значениях θ_0 . Следовательно, лишь КВМ $j = 4$ не позволяет достоверно идентифицировать D_{eff} . Утверждение справедливо для любой степени измельчения. Как показывает пунктирная кривая на рис. 1в, любое значение из интервала $10^{-12} - 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ имеет одинаковые шансы оказаться истинным значением коэффициента диффузии.

Поэтому для достоверной оценки параметра D_{eff} результаты эксперимента должны одновременно накладывать сильные ограничения и на θ_0 . Как сказано выше, именно КВМ $j = 1$ фиксирует истинное значение удельного масло-содержания. Поэтому только пара КВМ, $J = \{1, 4\}$, является достаточно информативным планом эксперимента. Допускается одновременное рассмотрение большего количества КВМ, в рамках схематизации $\mu^{\{1..4\}}$, что, однако, не приводит к существенному уточнению оценок параметров при существенном возрастании трудоемкости эксперимента.

Для выборки моделей можно решить прямую задачу, чтобы оценить вероятный выход масла Y со временем t в тех же условиях на больших временах с учетом имеющейся информации о сырье и экстракционном процессе. Выбранным случайным образом 15 моделям из выборки, построенной согласно схематизации $\mu^{\{1..4\}}$, отвечают рассчитанные КВМ, изображенные на рис. 1. На начальном этапе ($t < 90$ мин), где сконцентрированы все экспериментальные данные, КВМ остаются фактически идентичными. Однако увеличение времени СКФЭ влечет рост неопределенности выхода масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение задач идентификации параметров моделей, в рамках которых интерпретируется процесс и проводится его масштабирование, требует особого внимания при выборе плана лабораторного эксперимента. Для СКФЭ из молотого высокомасличного сырья (на примере косточек абрикоса) с применением модели сжимающегося ядра показано, что достаточно информативный план эксперимента должен включать по крайней мере два опыта при фиксирован-

ных давлении и температуре. Первый опыт отвечает тонкому измельчению сырья и позволяет достоверно оценить начальное содержание масла в сырье и концентрацию насыщения извлекаемых соединений. С учетом полученной информации из данных второго опыта, отвечающего грубому измельчению, восстанавливается эффективный коэффициент диффузии и уточняется значение концентрации насыщения. Достоверная оценка всех трех параметров только по одной КВМ невозможна.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-31-60013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумеров Ф.М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: Издательство Академии наук РТ, 2019.
2. Sovová H. // J. Chromatogr. A. 2012. Vol. 1250. P. 27.
3. Salamatin A.A. // Chem. Eng. Technol. 2017. Vol. 40. P. 829.
4. Goto M., Roy B.C., Hirose T. // J. Supercrit. Fluids. 1996. Vol. 9. P. 128.
5. Salamatin A.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 18126.
6. Döker O., Salgin U., Yıldız N., Aydogmuş M., Çalimli A. // J. Food Eng. 2010. Vol. 97. P. 360.
7. Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L. // J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 35. P. 119.
8. Егоров А.Г., Саламатин А.А. Известия вузов. Математика. 2015. Т. 59. С. 59.
9. Mosegaard K., Sambridge M. // Inverse Probl. 2002. Vol. 18. P. R29.
10. Egorov A.G., Salamatin A.A. // Chem. Eng. Technol. 2015. Vol. 38. P. 1203.
11. Саламатин А.А. Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. С. 41.
12. Tarantola A. Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005.
13. Vrugt J.A., Ter Braak C.J.F., Diks C.G.H., Robinson B.A., Hyman J.M., Higdon D. // Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 2009. Vol. 10. P. 273.

INCREASING THE INFORMATION CONTENT OF EXPERIMENTS IN THE PROCESS OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

A.A. Salamatin — IME — Subdivision of FIC KazanSC of RAS, Kazan, Russia; Institute of Computational Mathematics and Information Technologies KFU, Kazan, Russia, ORCID: 0000-0002-1099-4016. E-mail: arthur.salamatin2@gmail.com (*for conference*)
A.S. Haliullina — Institute of Fundamental Medicine and Biology KFU, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9914-5554. E-mail: anela_90@mail.ru

The apparent process parameters (diffusion coefficient, saturation concentration of oil in the solvent, initial oil content in the raw material) were inferred using the Bayesian approach and the Monte-Carlo method for Markov chains for the process of supercritical fluid extraction (SFE) of oil from ground plant material with high initial oil content. The shrinking core approach was used for data interpretation. The accuracy of parameter inference is substantially increased when at least two experiments corresponding to fine and coarse grinding are included in the design of experiment

Key words: supercritical fluid extraction; shrinking core model; polydisperse packed bed; Bayesian approach; Monte Carlo-method

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by RFBR, № 19-31-60013.

REFERENCES

1. *Gumerov F.M.* Supercritical fluid technologies. Economic expediency. Kazan: Publishing House of Republic of Tatarstan Academy of Science, 2019 (*In Russ.*)
 2. *Sovová H.* // *J. Chromatogr. A.* 2012. Vol. 1250. P. 27.
 3. *Salamatin A.A.* // *Chem. Eng. Technol.* 2017. Vol. 40. P. 829.
 4. *Goto M., Roy B.C., Hirose T.* // *J. Supercrit. Fluids.* 1996. Vol. 9. P. 128.
 5. *Salamatin A.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. P. 18126.
 6. *Döker O., Salgin U., Yıldız N., Aydogmuş M., Çalimli A.* // *J. Food Eng.* 2010. Vol. 97. P. 360.
 7. *Özkal S.G., Yener M.E., Bayındırlı L.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2005. Vol. 35. P. 119.
 8. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* // *Russ. Math.* 2015. Vol. 59. P. 48.
 9. *Mosegaard K., Sambridge M.* // *Inverse Probl.* 2002. Vol. 18. P. R29.
 10. *Egorov A.G., Salamatin A.A.* // *Chem. Eng. Technol.* 2015. Vol. 38. P. 1203.
 11. *Salamatin A.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2017. Vol. 11. P. 1180.
 12. *Tarantola A.* *Inverse Problem Theory and Methods for Model Parameter Estimation.* Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005.
 13. *Vrugt J.A., Ter Braak C.J.F., Diks C.G.H., Robinson B.A., Hyman J.M., Higdon D.* // *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* 2009. Vol. 10. P. 273.
-
-